الجمهـــــــورية الجزائـــــرية الديمقراطيـــــــة الشعبـــية

وزارة التربيــــــة الوطنيــــــــة

مديــــرية التعليـــم الثانــــوي التقـــني

نمـــوذج لاختبـــار البكالــــوريـــا

حســـب طبيعـــة الاختبـــارات لامتحـــان البكالوريـــا 2008

فـــرع: هنــدسة طرائـــــق

الشعبة: تقني رياضي **المدة: 4 ساعات**

اختبـار في مـــادة التكنولوجـيـا

التمرين(1): (07 نقاط)

(1) نجري تفاعل هلجنة الميثان CH_4 بواسطة غاز Cl_2 فنحصل على المركب (A) يتفاعل (A) مع المغنزيوم Mg ليعطي المركب (B) الذي يتفاعل بدوره مع ثاني اوكسيد الكربون CO_2 ليعطي المركب (C) بعد الحلمهة. فعل $LiAlH_4$ على (C) يؤدي إلى المركب (D) الذي يتحول إلى (E) في وسط حامضي و عند $180^{\circ}C$.

تحت تأثير مؤكسد ضعيف يؤدي (E) إلى (F).

ا- أعط الصيغة النصف مفصلة والاسم لكل من المركبات العضوية: A، B، C، D، E و F مع كتابة السلسلة التفاعلية.

ب- وضح الشروط التجريبية عند اجراء تفاعلات تشكل (A) ثم (B).

ج- اقترح مؤكسد ضعيف في تفاعل تشكل (F).

(2) اقترح طريقة لتحضير المركب (G) ذو الصيغة



انطلاقا من الطولوين.

(3) نريد تحضير متعد د الأستر (Polyester) وهو نوع من الاقمشة الاصطناعية الذي يعرف باسم ترقال (TERGAL) وهذا بتفاعل (F) مع (G).

$$(F) + (G) \longrightarrow TERGAL + H_2O$$

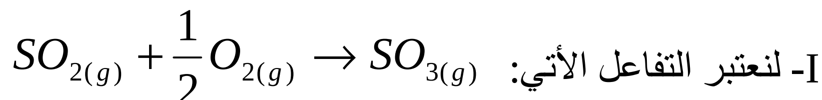
ا- اكتب معادلة التفاعل موضحا صيغة TERGAL

ب- ما اسم هذا التفاعل.

<u>التمرين (2):</u> (06 نقاط)

الجزئين (I) و(II) مستقلين عن بعضهما البعض.

I- لنعتبر التفاعل الأتي:

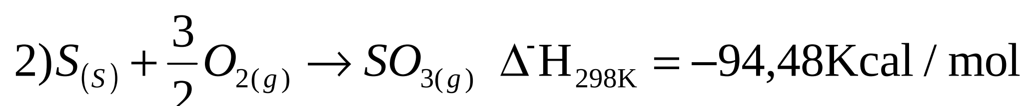


$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$$

مع العلم أن:



$$1) S_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} \quad \Delta^{\circ}H_{298K} = -70{,}96 Kcal/mol$$



$$2) S_{(S)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)} \quad \Delta^{\circ}H_{298K} = -94{,}48 Kcal/mol$$

أ- أرسم المخطط الموافق للتفاعل السابق مع توضيح الحالة الابتدائية والحالة النهائية على المخطط.

ب- أحسب $\Delta^{\circ}H_{298K}$ للتفاعل السابق.

II- أحسب تغير الطاقة الداخلية لتفكك 1 مول من كربونات الكالسيوم عند $0^{\circ}C$.

يعطي جدول انطالبيات التشكل للمركبات الآتية:

المركب الكميائي	$CaCO_3$	CO_2	CaO
$\Delta H_{f(Kcal)}$	-270	$-94{,}3$	-152

وقيمة ثابت الغازات المثالية $R = 2Cal.\deg^{-1}$

التمرين (3): (07 نقاط)

لندرس عند $t = 25^0 C$ حركية تفاعل تفكك الماء الاكسجيني H_2O_2 ، نتابع تغيرات تركيز H_2O_2 خلال الزمن و ذلك بمعايرة $10Cm^3$ من هذا الأخير بواسطة محلول $KMn0_4$ المحمض تركيزه المولي $C = 2.10^{-2} mol / L$ فنحصل على النتائج الآتية:

$t(\min)$	0	5	10	15	20	25	30	35
$C[H_2O_2](mol / L)$	0,060	0,048	0,038	0,030	0,024	0,020	0,015	0,013

1- أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الارجاعية بين الثنائيتين (MnO_4^- / Mn^{2+}) و (H_2O_2 / O_2)

2- أحسب حجم $KMnO_4$ اللازم للوصول إلى نقطة التعديل.

3- برهن أن التفاعل هو من الرتبة الاولى بالنسبة لـ H_2O_2 .

4- أحسب بيانيا ثابت السرعة k لهذا التفاعل.

5- ما هو الزمن اللازم لتفكك 50 % من H_2O_2 الابتدائي.

6- ماذا يحدث لثابت السرعة عندما تضاعف التركيز الابتدائي لـ H_2O_2 .

7- لنعتبر بأن طاقة التنشيط لهذا التفاعل تساوي $100 KJ / mol$.

أ- استنتج العلاقة الآتية :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

حيث $\ln$ يرمز إلى اللوغاريتم النبيري.

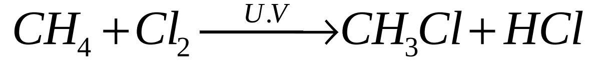
ب- كم تصبح ثابت السرعة عند $t = 35^{\circ} C$

يعطي $R = 8,31 J.mol^{-1}.\deg^{-1}$

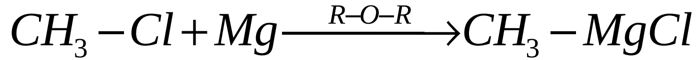
الحـــل النموذجـــــي

حل التمرين (1):

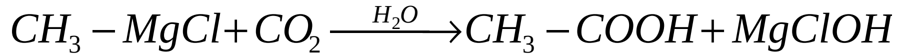
(1) (أ)



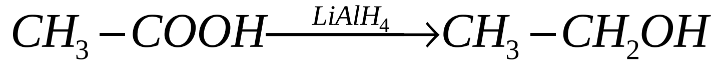
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{U.V} CH_3Cl + HCl$$



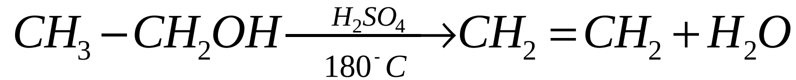
$$CH_3 - Cl + Mg \xrightarrow{R-O-R} CH_3 - MgCl$$



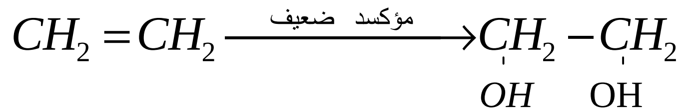
$$CH_3 - MgCl + CO_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3 - COOH + MgClOH$$



$$CH_3 - COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3 - CH_2OH$$



$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow[180^{\circ}C]{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$$



$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{\text{مؤكسد ضعيف}} \underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$$

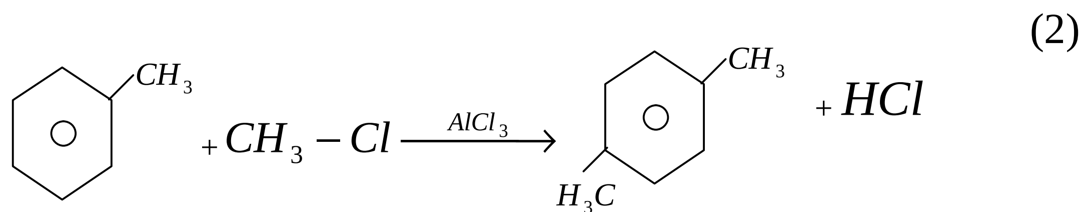
$A : CH_3 - CL$	كلور المثيل
$B : CH_3 - MgCl$	كلور المثيل ميغنزيوم
$C : CH_3 - COOH$	حمض الميثانويك
$D : CH_3 - CH_2OH$	الإيثانول
$E : CH_2 = CH_2$	إيثن
$F : \underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$	إيثان ديول

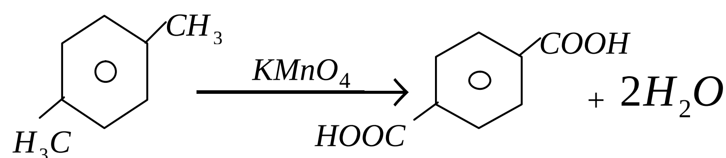
(ب) يتشكل A بوجود الأشعة $U.V$

يتشكل B بوجود الإيثر $R - O - R$ والغياب الكلي للماء

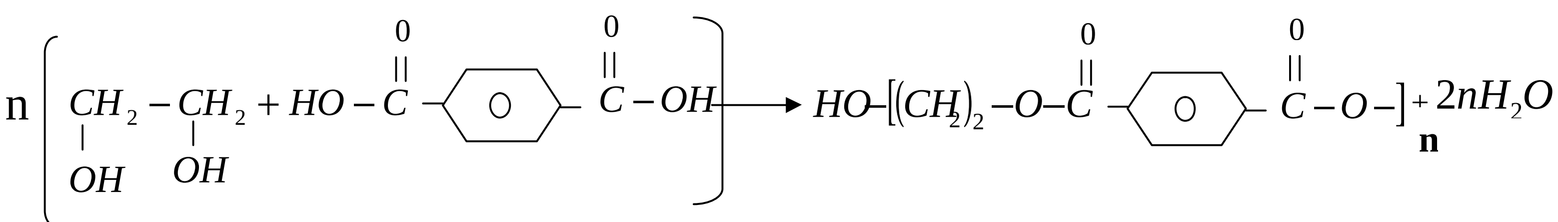
(ج) مؤكسد ضعيف $KMnO_4$ ممدد، P_2O_5 ، C_6H_5COOOH

(2)





(3) أ- كتابة معادلة التفاعل:

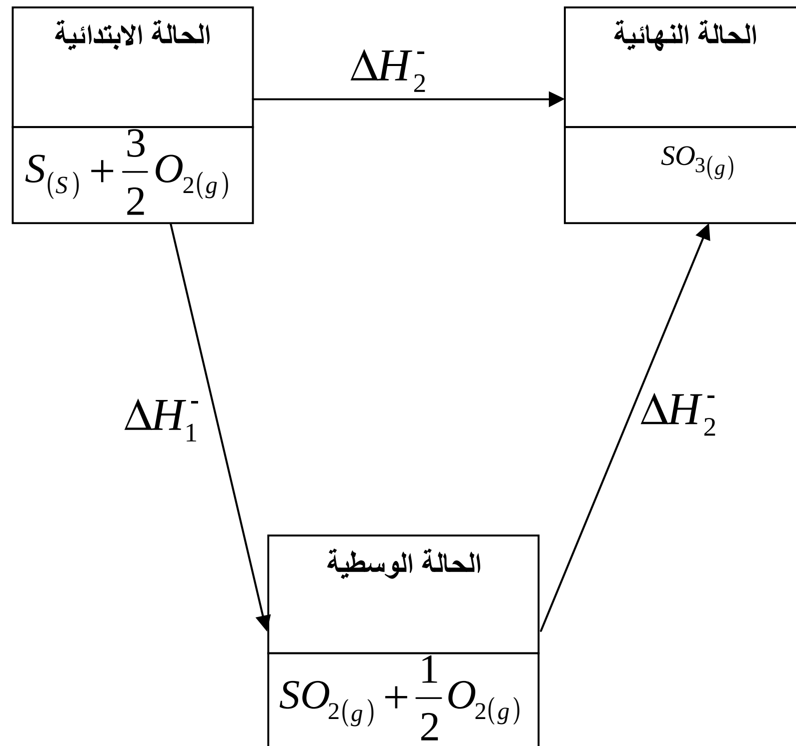


ب- اسم التفاعل هو : تفاعل تكاثف Polycondensation

حل التمرين (2):

I-

أ- رسم المخطط:



ب- حساب $\Delta H^{-}_{298_K}$:

- من المخطط نجد أن:

$$\Delta H_2^{-} = \Delta H_1^{-} + \Delta H_{298}^{-}$$

$$\Delta H_{298}^{-} = \Delta H_2^{-} - \Delta H_1^{-}$$

$$\Delta H_{298}^{-} = -94{,}48 - (-70{,}96)$$

$$\Delta H_{298}^{-} = -23{,}52 Kcal/mol$$

II- <u>حساب الطاقة الداخلية :</u>

بتطبيق العلاقة:

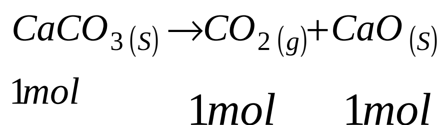
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

حيث: ΔH هي أنطالبي التفاعل

ΔU الطاقة الداخلية.

<u>حساب</u> ΔH **:**



$$CaCO_{3\,(S)} \rightarrow CO_{2\,(g)} + CaO_{\,(S)}$$

$$1mol \qquad 1mol \qquad 1mol$$

<u>حساب عدد المولات:</u>

$$\Delta n = 1 \text{ mol}$$

حيث Δn يمثل تغيير عدد مولات الغازات (غاز CO_2).

ومنه:

$$\Delta H = \left[\Delta H_{f\,(CaO)} - \Delta H_{f\,(CO_2)}\right] - \Delta H_{f\ CaCO_3}$$

$$\Delta H = (-94{,}3 - 152) - (-270)$$

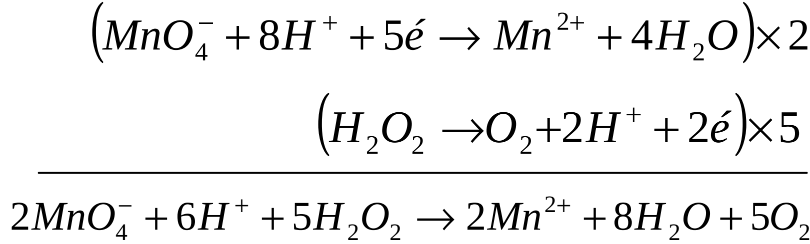
$$\Delta H = +23{,}7Kcal$$

$$\Delta U = 23{,}7 - (1.2.10^{-3}.273^{-})$$

$$\Delta U = 23{,}15Kcal$$

حل التمرين الثالث (03):

1- <u>كتابة معادلة التفاعل الاكسدة الارجاعية:</u>



$$\left(MnO_4^- + 8H^+ + 5é \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O\right)\times 2$$

$$\left(H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2é\right)\times 5$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$$

2- <u>حساب حجم $KMnO_4$ اللازم للتعديل (للوصول لنقطة التكافؤ):</u>

عند التكافؤ يكون لدينا:

عدد الإلكترونات المتحررة من H_2O_2 = عدد الإلكترونات المكتسبة من MnO_4^-

$$5C_1V_1 = 2C_2V_2$$

عند $t = 0$ يكون التركيز الابتدائي $C = 0,060$ ومنه:

$$V_1 = \frac{2C_2V_2}{5C_1} = \frac{2\times 0,06\times 10}{5\times 0,02} = 12cm^3$$

3- <u>البرهان بأن التفاعل هو من الرتبة (1):</u>

إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى فإن:

$$V = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]$$

$$-\frac{dC}{C} = kdt \Rightarrow -\frac{dC}{C} \equiv kdt \Rightarrow \ln C = -kt + C^{te}$$

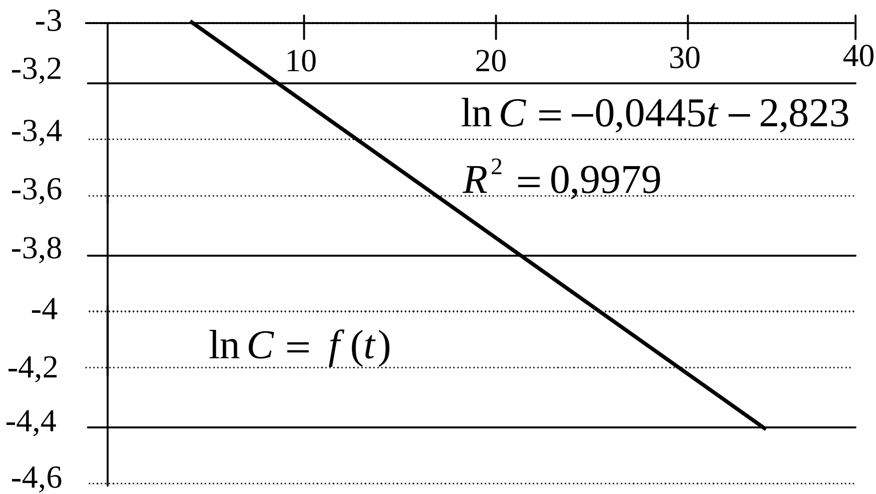
$$t = 0 \Rightarrow C = C_0 \Rightarrow C^{te} = \ln C_0$$

$$\boxed{\ln C = -kt + \ln C_0}$$

نرسم المنحنى البياني $\ln C = f(t)$

إذا تحصلنا على خط مستقيم ميله سالب ويعطى k فالتفاعل من الرتبة الأولى.

$t(h)$	0	5	10	15	20	25	30	35
$C(mol/L)$	0,06	0,048	0,038	0,03	0,024	0,02	0,015	0,013
$\ln C$	-2,81	-3,03	-3,27	-3,5	-3,72	-3,91	-4,19	-4,34



4- <u>حساب ثابت السرعة للتفاعل بيانيا:</u>

$$k = \text{ميل المستقيم} = \frac{\Delta(\ln C)}{\Delta t} = \frac{-2,81-(-4,34)}{35-0}$$

$$k = 0,0437 mn^{-1}$$

5- <u>الزمن اللازم لتفكك 50% من H_2O_2 الابتدائي:</u>

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \Rightarrow \ln\frac{C}{C_0} = -kt \Rightarrow t = -\frac{1}{k}\ln\frac{C}{C_0}$$

عند تفكيك 50% من H_2O_2 الابتدائي نحصل على زمن نصف التفاعل.

$$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{k}\ln\frac{\frac{C_0}{2}}{C_0} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{k}\ln\frac{1}{2} = \frac{+0,693}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{+0,693}{0,0437} = 15.85mn$$

6 - ثابت السرعة في تفاعلات الرتبة الأولى لا يتعلق بالتركيز الابتدائي

ومنه $k = 0,0437mn^{-1}$ لا يتغير.

7- $E_a = 100KJ/mol$

أ- استنتج العلاقة:

تنطلق من $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

$$\left.\begin{array}{l} t_1 = 25^0C \Rightarrow \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ t_1 = 35^0C \Rightarrow \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

وهو المطلوب

ب- حساب ثابت السرعة k_2:

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{100\times10^3}{8,31}\left(\frac{1}{308} - \frac{1}{273}\right)$$

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = 12033,7\left(\frac{273-308}{84084}\right) = -\frac{12033,7\times35}{84084}$$

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = -5 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{-5}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{e^{-5}} = \frac{0,0437}{6,73\times10^{-3}} = 6,48mn^{-1}$$

سلم التنقيط:

التمرين الأول: (07 نقاط)

1/أ- A : 0,5+0,25
B : 0,5+0,25
C : 0,5+0,25
D : 0,5+0,25
E : 0,5+0,25
F : 0,5+0,25

ب- 0.25
0.25

جـ- 0.25

2/ 0.5
0.5

3/ 0.5 + 0.25

التمرين الثاني: (06 نقاط)

1/أ - 1

ب- 0.5
0.5

2/ 0.5
0.5
0.5
0.5
1
0.5
0.5

التمرين الثالث: (07 نقاط)

1/ 0.25
0.25
0.5

2/ 0.5
0.5

3/ 0.25
0.25
0.25
0.25

4/ 1

5/ 1

6/ 0.5

7/ 0.25
0.25
0.25
0.25
0.25
0.5